تأثیر Fe_2O_3 بر ریزساختار و خواص مکانیکی شیشه‌های اسفنجی حاصل از ضایعات شیشه‌ی سودالایم و عامل اسفنجزای SiC*

سکینه عباسی[۱] سید محمد میرکاظمی[۲] مینا سعیدی حیدری[۳]

چکیده

در تحقیق حاضر، ریزساختار و خواص شیشه‌های متخلخل (اسفنجی) حاصل از ضایعات شیشه‌ی سودالا یم با کاربید سیلیسیم (SiC) به‌عنوان عامل اسفنجزا و Fe_2O_3 به‌عنوان عامل اکسیدان، با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)، پیکنومتری و آزمون خمش سه نقطه‌ای بررسی شد. ابتدا دما و میزان بهینه‌ی SiC برای ساخت شیشه‌های متخلخل با استفاده از شیشه‌ی سودالا یم به‌دست آمد. نتایج نشان دادند که نمونه‌ی حاوی ٤ درصد وزنی SiC که در دمای ۸۵۰ °C اسفنجی شده است، دارای بیش‌ترین میزان تخلخل (۹۰ درصد) و استحکام خمشی معادل با ۰/۵۷ MPa می‌باشد، امّا ریزساختار آن درشت و نامتقارن است. در ادامه، تأثیر افزودن Fe_2O_3 بر روی درصد تخلخل، ریزساختار و استحکام خمشی شیشه‌های متخلخل مطالعه شد. نتایج نشان دادند که نمونه‌هایی با حفره‌های بسیار ریزتر با توزیعِ اندازه‌ی یکنواخت‌تر به‌دست می‌آید. افزون بر این، استحکام خمشی نمونه‌ها به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت، به‌طوری که شیشه‌های متخلخل با میزان تخلخل ٦١/٤ تا ۷۳/۲ درصد و استحکام خمشی ۰۵/‏۷-۱۲/٤ MPa به‌دست آمدند، و این خواص نسبت به خواص نمونه‌های تجاری بهبود قابل ملاحظه‌ای یافته بود.

واژه‌های کلیدی شیشه‌ی متخلخل، ضایعات شیشه‌ی سودالایم، کاربید سیلیسیم (SiC)، هماتیت (Fe_2O_3)، استحکام خمشی، ریزساختار.

The Effect of Fe_2O_3 on Microstructure and Mechanical Properties of Foam Glass Obtained from Soda-Lime Waste Glass and SiC as Foaming Agent

S. Abbasi S. M. Mirkazemi M. Saeedi Heydari

Abstract

In this study, the microstructure and properties of foam glass obtained as a result of the interaction of the waste glass with SiC as the foaming agent and Fe_2O_3 as the oxidizing agent have been investigated using scanning electron microscopy (SEM), as well as three-point bending and pycnometery tests. First, the temperature and optimized amount of SiC for making foam glass was determined. The results showed that the sample with 4% SiC is changed into a foam at 850˚C with the highest percentage porosity (90%) and bending strength of 0.57 MPa, although the size of pores was relatively large and their distribution was heterogeneous. Then, the effect of Fe_2O_3 addition on the amount of porosity, microstructure and bending strength was taken into consideration, and the samples with smaller pores and homogenous pore distribution were obtained. Moreover, the bending strength increased considerably in such a way that foam glasses with 61.4-73.2% porosity and 4.12-7.05 MPa bending strength were produced. These properties showed an enhancement when compared with those of the commercial samples.

Key Words Foam glass, soda-lime waste glass, Silicon Carbide (SiC), Hematite (Fe_2O_3), Bending Strength, microstructure.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۰/۹/۲۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۸/۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی‌ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
(۲) نویسنده‌ی مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
(۳) دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

به‌دلیل کاهش منابع طبیعی و ازدیاد روز افزون ضایعات جامد، بازیافت به‌عنوان یک موضوع محیط زیستی مهم مطرح شده است. سالانه ده‌ها میلیون تن ضایعات شیشه‌ای در سراسر دنیا تولید می‌شود. طبق گزارشی از کمیسیون اروپایی DGXI، ضایعات شیشه نزدیک به ۹۰۰۰۰۰ تن در سال است [1] . استفاده از این ضایعات سبب ذخیره‌ی صدها هزار تن ماده‌ی خام اولیّه در هر سال می‌شود. این ذخیره‌سازی نیاز به استخراج ماده‌ی خام را کاهش می‌دهد و به حفظ محیط زیست کمک می‌کند. به‌ازای تولید شیشه‌ی جدید از ماده‌ی خام اولیّه، آلودگی حاصل از خروج گازهای گل‌خانه‌ای (CO، CO2، SO3 و نظیر آن) از کوره‌ی ذوب را خواهیم داشت. بازیافت شیشه مقدار این آلودگی را ١٤ تا ٢٠ درصد و مصرف انرژی را ٢٥ تا ٣٢ درصد کاهش می‌دهد [2].

شیشه‌ی متخلخل یک ماده‌ی مرکب (composite) است که از فاز شیشه‌ای جامد و فاز گازی تشکیل شده است، به‌گونه‌ای که فاز گازی درون حفره‌های غیر مرتبط با هم و درون فاز جامد قرار دارد [3]. شیشه‌های متخلخل به‌عنوان محصولاتی ارزش‌مند، اغلب با بازیافت ضایعات شیشه‌ای تولید می‌شوند. به‌این ترتیب، شیشه‌ی بازیافتی به‌جای شیشه‌ی نو برای تولید محصولی مفید به‌کار رفته و مصرف انرژی به‌میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. افزون بر این، به‌دلیل استفاده از مواد ارزان (مواد ضایعاتی شیشه) و روش تولید آسان، قیمت شیشه‌ی متخلخل نهایی بسیار پایین و دارای ارزش افزوده‌ی بالایی خواهد بود. این محصول به‌دلیل ساختار متخلخل خود، از خواص منحصر به فردی در میان انواع شیشه‌ها برخوردار است. سبکی، سختی و صلبیّت (rigidity) بالا، مقاومت فشاری بالا، مقاومت در برابر آب و بخار آب، عایق حرارتی و صوتی، غیر قابل اشتعال بودن، غیر سمّی و خنثا بودن از نظر شیمیایی، از جمله این خواص منحصر به فردند. عایق حرارتی بودن مهم‌ترین خاصیّت این نوع شیشه‌ها است، و این امکان استفاده از آن‌ها را در دماهای پایین و بالا میّسر می‌سازد. این خاصیّت در لایه‌ای با ضخامت ٥ سانتی‌متر از شیشه‌ی متخلخل، با آجری عایق به ضخامت ٤٥ تا ٥٠ سانتی‌متر برابری می‌کند [5-3]. جدول (١) محدوده دمایی کاربرد برخی از عایق‌های حرارتی رایج را نشان می‌دهد [5].

جدول ١ محدوده دمایی کاربرد برخی از عایق‌های حرارتی رایج [5]

ماده‌ی عایق	محدوده دمایی پایین (°C)	محدوده دمایی بالا (°C)
سیلیکات کلسیم	١٨-	٦٥٠
شیشه‌ی متخلخل	٢٦٠-	٤٨٠
اسفنج الاستومر	٥٥-	١٢٠
الیاف شیشه	٣٠-	٥٤٠
چوب طبیعی	٠	١٠٠٠
اسفنج فنولیک	-	١٥٠
پلی‌استیرن	٥٠-	٧٥
پلی‌اورتان	٢١٠-	١٢٠

صنایع پتروشیمی، به‌دلیل وقوع فرایندهای متأثر از رطوبت و ماهیّت احتراق‌پذیر محصولات پالایش، نیازمند عایق‌هایی است که جاذب رطوبت نبوده و به‌راحتی نسوزند. شیشه‌های متخلخل با حفره‌های بسته، عایق‌های حرارتی هستند که مایعات اشتعال‌پذیر را جذب نکرده و هرگز نمی‌سوزند. مواد آلی از قبیل اسفنج‌های پلی‌اتیلن و پلی‌اورتان، قابلیّت بالایی برای اشتعال و نشر مواد سمّی دارند، در حالی‌که شیشه‌های متخلخل از مواد غیر آلی به‌دست می‌آیند، غیر قابل احتراق بوده و استحکام مکانیکی بالایی دارند. افزون بر این، شیشه‌ی متخلخل به‌منظور استفاده در صنایع نفت و گاز در حال توسعه است.

امروزه شیشه‌های اسفنجی معمولاً با پرس کـردن مخلوط پودر شیشه‌ی نسبتاً ریز و یـک عامـل گازسـاز (عامل اسفنجزا) و حرارت‌دهی آن تحت شرایط کنتـرل شـده‌ی دمـایی و زمـانی سـاخته مـی‌شـوند. حـین حرارت‌دهی، ذرّات پودر شیشه با سازوکار ویسکوزفلو تـف‌جوشـی شـده و بـا تجزیـه‌ی مـاده‌ی اسـفنجزا، حباب‌های گاز ایجاد می‌شوند. خروج حباب‌هـای گـاز از بدنه‌ی نرم شده‌ی شیشه باعث انبساط بدنه و ایجـاد حفره‌های کروی می‌شود. این حفره‌ها پس از سرد شدن در بدنه‌ی شیشه تشکیل می‌شوند [6,7]. خواص نهـایی شیشـه‌ی اسـفنجی بـه نـوع و مقـدار عامـل اسـفنجزا، اندازه‌ی اولیّه‌ی ذرات شیشه و برنامه‌ی پخـت بسـتگی دارد. ایـن روش یکـی از بهتـرین روش‌هـای بازیافـت شیشه‌های ضایعاتی، به‌خصوص شیشـه‌هـای پنجـره و بطری، شیشه‌های بوروسـیلیکاتی در صـنایع شـیمیایی، شیشه‌ی لامپ‌های فلورسنِت و شیشـه‌هـای لولـه‌هـای اشـعه‌ی کاتـدی (ماننـد صـفحه نمـایش تلویزیـون و کامپیوتر) به‌حساب می‌آید. افزون بر ایـن، تـف‌جوشـی پـودر شیشـه‌هـا در ایـن روش در دمـای نسـبتاً پـایین به‌وقـوع مـی‌پیونـدد، و ایـن در مجمـوع از نقطـه نظـر اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود [6-8].

کربن یا مواد کربناتی در گذشته عوامل اسفنجزای رایج بوده‌اند. افزودن عوامل اسفنجزای پایه کربناتی مانند دُلومیت، کربنات سدیم و کربنات کلسیم، و یا پایه کربنی مانند کربن بی‌شکل و گرافیت، معمولاً باعث ایجاد حفره‌های درشت و ناهمگن و توزیع نامناسب آن‌ها و در نهایت، افت شدید استحکام مکانیکی شیشه‌های اسفنجی می‌شود [9-11]. در مقابل، افزودن عوامل اسفنجزای دیگر مانند TiN، Si_3N_4، AlN و SiC باعث ایجاد شیشه‌های متخلخل با درصد تخلخل بالا و خواص مکانیکی بهتر شده است [12-15]، هر چند که این شیشه‌های متخلخل نیز استحکام قابل توجهی ندارند.

در مخلوط پودر شیشه و عامل اسفنجزا، اگر میزان اکسیژن قابل دسترس در اطراف ذرات عامل اسفنجزا در بالای دمای انتقال به حالت شیشه‌ای برای تکمیل واکنش اکسایش کافی نباشد، افزودن ماده‌ی اکسیدان که در دمای بالا تولید اکسیژن می‌کند، می‌تواند عمل اکسایش را بهبود بخشد. با افزودن عوامل اکسیدان به مجموعه‌ی پودر شیشه و عامل اسفنجزا، اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش عامل اسفنجزا درون شیشه‌ی نرم شده تأمین می‌شود و به‌این ترتیب، چگالی حفره‌ها در شیشه‌های متخلخل حاصل افزایش می‌یابد و در نتیجه، عایق صوتی- حرارتی مناسب‌تری به‌دست می‌آید [16]. اکسیژن‌دهی اکسیدهای فلزی به شعاع یونی فلز و الکترون‌خواهی آن مربوط است. فلزات واسطه بیش‌تر از یک عدد اکسایش دارند، از این رو اکسیدهای آن‌ها به انجام واکنش اکسایش- احیا تمایل دارند. بنابراین، از بین اکسیدهای فلزات واسطه، عامل اکسیدان انتخاب شد. افزون بر این، در انتخاب اکسیدان‌ها باید به موقعیّت آن‌ها در نمودار اِلینگهام توجه کرد. منحنی اکسیدهای انتخابی باید در نمودار اِلینگهام پایین‌تر از منحنی مربوط به عامل اسفنجزا باشد تا تمایل زیادی به احیا داشته باشد و بتواند عامل اسفنجزا را اکسید کند [16,17].

شیشه‌های متخلخل با داشتن درصد تخلخل بالاتر، عایق‌های حرارتی بهتری هستند. افزون بر این، استحکام بالاتر به معنای ضریب اطمینان بیش‌تر در هنگام کاربرد آن‌هاست. بنابراین، کنترل اندازه‌ی تخلخل، توزیعِ اندازه‌ی آن‌ها و دست‌یابی به بیش‌ترین میزان تخلخل به‌همراه بالاترین میزان استحکام خمشی در ساخت این نوع از شیشه‌ها چالش برانگیزند.

در این مقاله، تلاش شده است تا ابتدا مناسب‌ترین دمای عملیات حرارتی و درصد SiC (به‌عنوان عامل اسفنجزا) برای تولید شیشه‌های اسفنجی از ضایعات شیشه‌ی سودالایم به‌دست آمده و سپس، تأثیر افزودن عامل اکسیدانِ Fe_2O_3 در بهبود میزان تخلخل، ریزساختار و استحکام خمشی بررسی شود.

لازم به ذکر است که برای ساخت شیشه‌های متخلخل از ضایعات شیشه‌های سودالایم با استفاده‌ی هم‌زمان از ترکیبات SiC و Fe_2O_3، تاکنون گزارشی ارائه نشده است.

مواد و روش‌های آزمایش

برای تهیه‌ی نمونه‌ها، از ضایعات شیشه‌ی سودالایم (شیشه‌ی پنجره) استفاده شد. نتیجه‌ی آنالیز XRF بر روی این شیشه در جدول (۲) آورده شده است. ابتدا پودر شیشه با اندازه‌ی ذرات کم‌تر از ٦٣ میکرومتر تهیه شد. مخلوطی از این پودر با میزان‌های مختلف ۲، ٤، ٦ و ۸ درصد وزنی پودر SiC تجاری با اندازه‌ی دانه‌ی متوسط ٤٥ میکرومتر به‌همراه ۳ درصد چسب و ۸ درصد آب، با فشار ۷٥ $kgf.cm^{-2}$ پرس شد. نمونه‌های حاصل در کوره‌ی الکتریکی و در محیط هوا، در دماهای ۷٥۰ °C، ۸٥۰ °C و ۹٥۰ °C با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min عملیات حرارتی شدند. مدّت زمان حرارت‌دهی نمونه‌ها در دمای نهایی، یک ساعت بود و نمونه‌ها پس از سرمایش کامل از کوره خارج شدند.

جدول ۲ آنالیز شیمیایی شیشه‌ی سودالایم استفاده شده در این تحقیق

ترکیب	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی
SiO_2	۷۱/۹۳	Si	۳۳/٦۳
Na_2O	۱۱/٤٤	Na	۸/٤۹
CaO	۱۰/۲۱	Ca	۷/۳۰
MgO	۳/۷٤	Mg	۲/۲٥
Al_2O_3	۱/٥۱	Al	۰/۸۰۱
K_2O	۰/٤۱٤	K	۰/۳٤٤
Fe_2O_3	۰/۲٤۸	Fe	۰/۱۷٤
TiO_2	۰/۱٦۱	Ti	۰/۰۹٦٥
SO_3	۰/۱٥۰	S	۰/۰٦۰۳
P_2O_5	۰/۰٦۹۹	P	۰/۰۳۰٥
Cl	۰/۰٦۳۷	Cl	۰/۰٦۳۷
ZrO_2	۰/۰۰۸٤	Zr	۰/۰۰۸٤

از آنجا که نمونه‌ی دارای ٤ درصد وزنی SiC و اسفنج شده در دمای ۸٥۰ °C بهترین خواص را داشت، در ادامه‌ی کار و برای بررسی تأثیر افزودن یک عامل اکسیدان، ، نمونه‌هایی حاوی ٤ درصد وزنی SiC به‌همراه ۰/٤، ۰/۸ و ۱/۲ درصد وزنی Fe_2O_3 با شرایط فوق‌الذکر تهیه شدند و در دمای ۸٥۰ °C اسفنج شدند. چگالی ظاهری نمونه‌های حاصل مطابق با استاندارد ASTM D792 و بر اساس جرم تقسیم بر حجم نمونه به‌دست آمد، و درصد تخلخل نیز با استفاده از معادله‌ی $P = [1-(d/d_p)]\times100$ محاسبه شد که در آن، P درصد تخلخل، d چگالی ظاهری و d_p چگالی پیکنومتری می‌باشد [18].

نمونه‌های آزمون تعیین استحکام خمشی سه نقطه‌ای مطابق با استاندارد ASTM D790 و به ابعاد ۱×۲×۱٥ سانتی‌متر ساخته شدند. در این آزمون، فاصله‌ی تکیه‌گاه‌ها ۱۰ سانتی‌متر و سرعت اعمال نیرو ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه بود. استحکام نهایی گزارش شده میانگینی از استحکام ٤ نمونه بود. تصویرهای ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN تهیه شد. قبل از تصویربرداری، سطح نمونه‌ها با لایه‌ی نازکی از طلا پوشش‌دهی شد تا بداین وسیله سطح رسانای الکتریکی به‌دست آید.

نتایج و بحث

همان‌طور که ذکر شد، دماهای آزمایش بالاتر از دمای نرم شوندگی شیشه‌ی سودالایم (٥۷۰ ºC) انتخاب شدند و به این ترتیب، اکسیژن به‌آسانی وارد سیستم شده و اکسایش SiC به‌وقوع پیوست. واکنش‌های احتمالی به‌قرار زیرند (واکنش‌های ۱ تا ٦) [15].

$$SiC + 1/2O_2 \rightarrow SiO + C \quad (۱)$$

$$SiC + 1/2O_2 \rightarrow CO + Si \quad (۲)$$

$$SiC + O_2 \rightarrow SiO + CO \quad (۳)$$

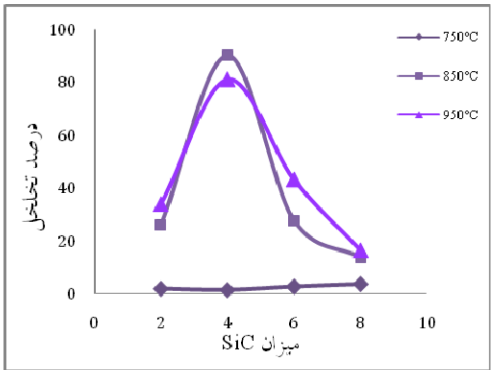
$$SiC + O_2 \rightarrow SiO_2 + C \quad (٤)$$

$$SiC + O_2 \rightarrow CO_2 + Si \quad (٥)$$

$$SiC + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2 \quad (٦)$$

SiO_2 بـه‌طـور طبیعـی پایـدار و دارای انـرژی فعال‌سازی زیادی است. بنابراین، SiC به‌راحتـی کـربن خود را با اکسیژن موجـود مبادلـه کـرده و مطـابق بـا رابطه‌ی ٦، تبدیل به SiO_2 خواهد شد. خروج گازهـای ایجاد شده در سیستم باعث ایجاد سـاختاری متخلخـل می‌شود [15].

شکل (۱)، درصد تخلخل نمونـه‌هـای متخلخـل حاصل از شیشه‌ی سودالایم و درصدهای مختلف SiC در سه دمـای متفـاوت ۷۵۰ °C، ۸۵۰ °C و ۹۵۰ °C را نشان می‌دهـد. همـان‌طـور کـه مشـاهده مـی‌شـود، در دماهای ۸۵۰ °C و ۹۵۰ °C بـا افـزایش عامـل اسـفنج کننده (SiC) کاهش چگالی و در نتیجه، افزایش درصد تخلخل به‌طور پیوسته رخ نمی‌دهد، بلکـه بـه‌جـای آن تخلخل ابتدا زیاد شده و سپس کم می‌شود. دلیـل آن را می‌توان این‌گونه بیان کرد که چگالی حین خـروج گـاز به‌طور مداوم تا کم‌ترین مقدار خود کاهش می‌یابد. پس از پایـان ایـن مرحلـه، فراینـد تـدریجی اتـلاف و فروریختگی اسفنج به‌دلیل به‌هم پیوستن حفره‌هـا آغـاز می‌شود. بنابراین، سطح انرژی سیستم با کـاهش سـطح ویژه‌ی دیواره‌های حفره‌ها کاهش می‌یابد، و انرژی آزاد سیستم به کم‌ترین مقدار خود نزدیک می‌شود. افـزایش ضخامت دیواره‌های حفره‌ها منجـر بـه کـاهش درصـد تخلخل و افزایش چگالی می‌شود [19,20]. با این‌حال، درصد تخلخل در نمونـه‌هـای اسـفنج شـده در دمـای ۷۵۰ °C با افزایش مقدار SiC به‌طور پیوسته و به مقدار بسیار کم افزایش یافت، و چگالی آن‌هـا بـین ۲/٤۱ تـا ۲/٥٥ گرم بر سانتی‌متر مکعب به‌دسـت آمـد. شیشـه‌ی سودالایم دارای چگالی حدود ۲/٥ گرم بـر سـانتی‌متـر مکعب می‌باشد، [21]، و این بیان‌گر آن اسـت کـه SiC در این دما نقش اسـفنج کننـدگی خـود را ایفـا نکـرده است. افزون بر این، گران‌روی بالای مذاب انبساط گاز درون نمونه را مشکل کرده و در نتیجه، افزایش انـدکی در حجم ماده رخ داده است.

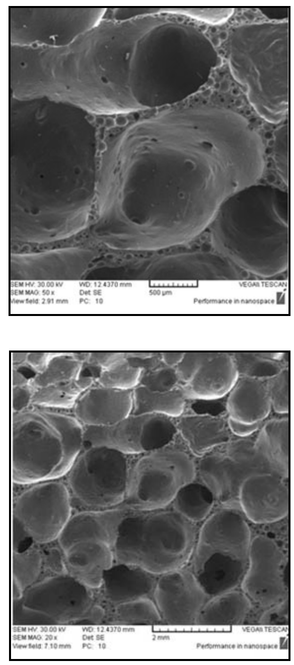


شکل ۱ درصد تخلخل در نمونه‌های اسفنج شده حاوی مقادیر مختلفی از SiC در دماهای مختلف

طبق تعریف، شیشه‌های متخلخل با کاربرد عـایق حرارتـی، دارای حـداقل ٥۰ درصـد تخلخـل هسـتند، [22]، در حالی‌که در نمونه‌های اسفنج شده در دماهـای ۸۵۰ °C و ۹۵۰ °C کـه حـاوی ۲ درصـد وزنـی SiC هستند، به‌ترتیب ۲٦ و ۳٤ درصد تخلخل به‌دست آمـده اسـت. حجـم گـاز آزاد شـده (CO یـا CO_2) در ایـن نمونـه‌هـا کـم بـوده و در نتیجـه، شیشـه‌ی متخلخـل به‌حساب نمی‌آیند. در این بـین، نمونـه‌هـای حـاوی ٤ درصد وزنی SiC کـه در دماهـای ۸۵۰ °C و ۹۵۰ °C اسـفنج شـده‌انـد (S_4–۸۵۰ و S_4–۹۵۰) ، بهتـرین شیشه‌های متخلخل از نظر چگـالی و درصـد تخلخـل بوده‌اند.

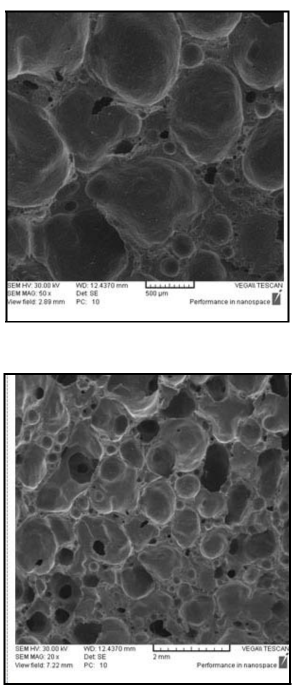
شکل‌های (۲ و۳) به‌ترتیب تصـویرهای SEM از نمونه‌های S_4–۸۵۰ و S_4–۹۵۰ را نشان می‌دهند. انـدازه حفره‌ها در نمونـه‌ی S_4–۸۵۰ در محـدوده‌ی ٦٥۰–٤٥۰ میکرومتـر و در نمونـه‌ی S_4–۹۵۰ کـم‌تـر از ٥۰۰ میکرومتر می‌باشد. همـان‌طـور کـه مشـاهده مـی‌شـود، نمونه‌ی S_4–۸۵۰ تخلخل بسته با توزیع نسبتاً باریکی از اندازه‌ی حفره‌ها را دارد، امّا در نمونه‌ی S_4–۹۵۰ توزیع وسیعی از حفره‌ها به‌دست آمـده اسـت. در تصـویر بـا بزرگ‌نمایی بالاتر، حفـره‌هـای ریزتـر درون دیـواره‌هـا

مشاهده می‌شوند، و این منجر به تقویّت خاصیّت عایق بودن شیشه‌های متخلخل می‌شود. قابل ذکر است که تخلخل بسته نسبت به تخلخل باز در خاصیّت عایق بودن شیشه بسیار مؤثرترند، [23]، و همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان تخلخل بسته در این نمونه‌ها بسیار زیاد است، و این منجر به هدایت حرارتی کم‌تر ماده خواهد شد.



شکل ۲ تصویرهای SEM از نمونه‌های حاوی ٤ درصد SiC تف‌جوشی شده در دمای ۸۵۰ °C با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.

استحکام خمشی سه نقطه‌ای نمونه‌های S_4–۸۵۰ و S_4–۹۵۰ به‌ترتیب ۰/۰٤± ۰/۵۷ و ۰/۰٤± ۱/۸۵ مگاپاسکال به‌دست آمد. استحکام خمشی معمولاً با میزان تخلخل رابطه‌ی عکس دارد، به‌گونه‌ای که استحکام خمشی با افزایش درصد تخلخل کاهش می‌یابد. درصد تخلخل در نمونه‌ی S_4–۸۵۰ (۹۰ درصد) نسبت به نمونه‌ی S_4–۹۵۰ (۸۱ درصد) بالاتر، میزان استحکام خمشی نسبتاً کم‌تر و توزیع تخلخل یکنواخت‌تر است. به‌نظر می‌رسد که با افزایش دما، بین فرایندهای اکسایش SiC، خروج گازهای حاصل از اکسایش و تف‌جوشی پودرهای شیشه رقابت ایجاد می‌شود [٢٤]. احتمالاً با افزایش دما از ۸۵۰ °C به ۹۵۰ °C و به‌دلیل تکمیل فرایند تف‌جوشی، گازهای حاصل امکان خروج از سیستم را نداشته‌اند و در نتیجه، چگالی افزایش و درصد تخلخل کاهش یافته است. افزون بر این، در فرایند تف‌جوشی نمونه‌ها سرعت گرمایش یکسان (۱۰ °C/min) بوده است و در نتیجه، نمونه‌ی تف‌جوشی شده در ۹۵۰ °C پس از ۹۵ دقیقه و نمونه‌ی تف‌جوشی شده در دمای ۸۵۰ °C پس از ۸۵ دقیقه به دمای نهایی می‌رسند. بنابراین، زمان خروج گاز به‌میزان ۱۰ دقیقه بیش‌تر می‌شود که این بر سرعت خروج گاز مؤثر است. به‌این ترتیب، سرعت بالاتر خروج گاز منجر به یکنواختی کم‌تر تخلخل در ریزساختار نمونه‌ی S_4–۹۵۰ شده است.

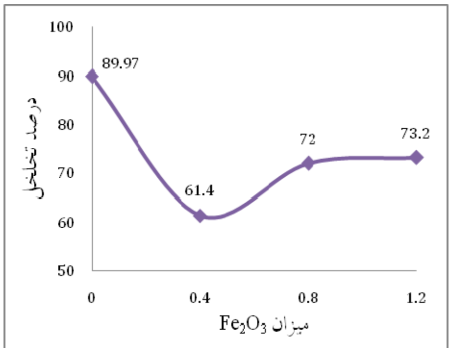


شکل ۳ تصویرهای SEM از نمونه‌های حاوی ٤ درصد SiC تف‌جوشی شده در دمای ۹۵۰ °C در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت

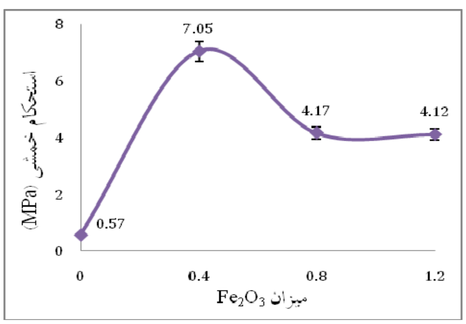
نمونه‌ی S_4–۸۵۰ با داشتن میزان و توزیع تخلخل مطلوب، استحکام مکانیکی کمی دارد، ولی بـا کـاهش اندازه‌ی حفره‌ها می‌توان این ضعف را از بین برد. برای این منظور، ماده‌ای با نقش اکسیدان (Fe_2O_3) به ترکیب اولیّه‌ی نمونه‌ی S_4–۸۵۰ افزوده شد. بِرناردو و همکاران نیز چنین ترکیب‌هایی (اثر هم‌زمان عوامل اسفنج کننـده و اکسیدان) را بررسی کرده‌اند. آن‌ها اثر هم‌زمان SiC و MnO_2 را مطالعه کرده‌اند. MnO_2 بر اکسایش SiC مؤثر بوده و با تبدیل به MnO، منجر به تشکیل میزان زیادی گـاز اکســیژن در سیســتم مــی‌شــود [25]. داکمــن و همکارش نیز تأثیر افـزودن MnO_2 را بررسـی کـرده و مشاهده نموده‌اند که تخلخل بـاز در نمونـه افـزایش، و مقاومت و همگنی نمونه بیش‌تر شده است [26].

شکل (٤) تـأثیر میـزان تخلخـل در نمونـه‌هـای حاوی شیشه‌ی سودالایم، ٤ درصد وزنی SiC و مقادیر مختلفی از Fe_2O_3 کـه در دمـای ۸۵۰ °C تـف‌جوشـی شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد تخلخل با افزایش میـزان Fe_2O_3 از ۰/٤ بـه ۰/۸ درصد وزنی زیاد شده است، و با افزودن مقدار بیشتری Fe_2O_3 (۱/۲ درصد وزنی) تغییر کمی یافته اسـت. ایـن به آن معنی است که Fe_2O_3 ابتدا به‌عنوان اکسیدان عمل کرده و با تولید اکسیژن بیش‌تر در نمونه، سبب افزایش میزان تخلخل شده است. در ادامـه، افـزایش Fe_2O_3 در ترکیب منجر به تشکیل FeO شده که به‌عنوان گـدازآور عمل کرده است. بنابراین، با افزایش سرعت تف‌جوشی و غلبـه‌ی آن بـر سـرعت خـروج گازهـای حاصـل از واکنش، درصد تخلخل بـه‌مقـدار کمـی افـزایش یافتـه است.

افزون بر این، مشاهده مـی‌شـود کـه نمونـه‌هـای حاوی Fe_2O_3 دارای چگالی بالاتر و تخلخـل کـم‌تـری هستند. بـه‌دلیـل احیـای Fe_2O_3 و قرارگیـری اکسـیژن بیش‌تر در دسترس SiC، اکسایش SiC بهتـر رخ داده و گازهای CO و CO_2 بیش‌تری از نمونه خارج می‌شوند. به‌نظر می‌رسد که در مقایسه با نمونه‌ی فاقد اکسیدان و به‌دلیل افزایش میزان اکسید درون نمونه، حفره‌ها زمـان کم‌تری برای رشد و شکل‌گیری در سیستم داشته‌انـد و در نتیجه، درصد تخلخل کاهش یافته است.

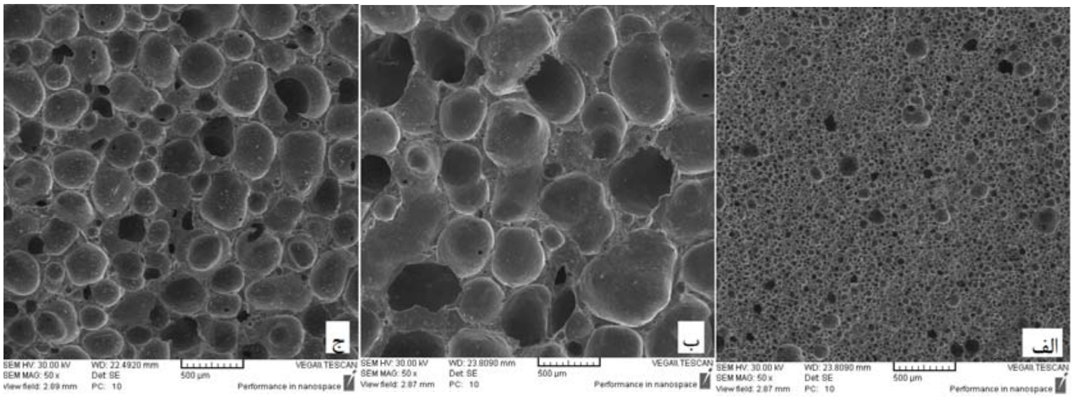


شکل ٤ درصد تخلخل در نمونه‌های حاوی شیشه‌ی سودالایم و ٤ درصد وزنی SiC بر حسب میزان Fe_2O_3.



شکل ۵ استحکام خمشی سه نقطه‌ای نمونه‌های حاوی ٤ درصد SiC بر حسب میزان Fe_2O_3

نتایج اندازه‌گیری استحکام خمشی سـه نقطـه‌ای نمونـه‌هـای مـذکور در شـکل (۵) ارائـه شـده اسـت. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های حـاوی Fe_2O_3 نسبت به نمونه فاقـد Fe_2O_3 دارای اسـتحکام خمشـی بسیار بیشتری هستند و بنـابراین هـدف مـورد نظـر از افزایش عامل اکسید کننده تأمین شده اسـت. بیشـترین استحکام خمشی مربوط به نمونـه حـاوی ۰/٤ درصـد Fe_2O_3 است که کمترین میزان تخلخل را نیز دارا بوده است. با افزایش میزان Fe_2O_3، استحکام خمشی کاهش یافته است که به علت افزایش میزان تخلخل در نمونـه می‌باشد.



شکل ٦ تصویرهای SEM از ریزساختار شیشه‌های متخلخل حاصل از ضایعات شیشه‌های سودالایم به‌همراه ٤ درصد SiC و الف) ۰/٤، ب) ۰/۸ و پ) ۱/۲ درصد Fe_2O_3

در شکل (٦)، تصویرهایی از ریزساختار شیشه‌های متخلخل ساخته شده نشان داده شده‌اند. این تصویرها به‌خوبی نتایج حاصل از اندازه‌گیری درصد تخلخل و استحکام را تصدیق می‌کنند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه‌ی حاوی Fe_2O_3 نسبت به نمونه‌ای که بدون حضور عامل اکسیدان تهیه شده است دارای حفره‌های ریزتر با توزیع یکنواخت‌تر می‌باشد. افزون بر این، در نمونه‌های حاوی Fe_2O_3 دیواره‌های جدا کننده‌ی حفره‌ها نازک‌تر از نمونه‌های فاقد Fe_2O_3 هستند، به‌گونه‌ای که به افزایش استحکام خمشی نمونه‌ها کمک کرده‌اند. در واقع، توزیع متفاوت فاز جامد در لبه‌ها و سطوح حفره‌ها باعث بهبود استحکام مکانیکی می‌شود.

مشاهده می‌شود که نمونه‌ی حاوی ۰/٤ درصد Fe_2O_3 دارای حفره‌های بسیار ریزی است، و جابجایی گاز درون حفره‌های کوچک معمولاً متوقف می‌شود و در نتیجه، چنین شیشه‌های متخلخلی قابلیّت عایق بودن بیش‌تری را در برابر حرارت و صوت خواهند داشت [15]. نمونه‌ی دارای ۱/۲ درصد Fe_2O_3 نسبت به نمونه‌ی محتوی ۰/۸ درصد Fe_2O_3، حفره‌های کوچک‌تری دارد، ولی در میزان استحکام و درصد تخلخل این دو نمونه تفاوت ناچیزی مشاهده می‌شود، و این به آن معنی است که با افزایش بیش‌تر Fe_2O_3، تغییری در خواص ایجاد نخواهد شد. به‌عبارت دیگر، گدازآوری اکسید مذکور تأثیر اکسیدانی آن را خنثی می‌کند.

افزون بر این، با مقایسه‌ی تصویرهای ۲، ۳ و ٦ مشاهده می‌شود که با افزودن Fe_2O_3، حفره‌های بسیار ریزی که بین حفره‌های بزرگ موجود بوده‌اند، از بین رفته‌اند. این رخداد به‌دلیل وقوع پدیده‌ی درشت شدن ساختار اسفنجی می‌باشد که در آن، با افزایش میزان اکسیژن موجود در سیستم حفره‌های کوچک به نفع حفره‌های بزرگ‌تر از بین رفته و به‌این ترتیب، ریزساختار یکنواختی به‌دست آمده است.

نتیجه‌گیری

- برای اولیّن بار و به‌طور همزمان، عوامل اسفنج‌زای SiC و اکسیدانِ Fe_2O_3 برای ساخت شیشه‌ی متخلخل با استفاده از ضایعات شیشه‌های سودالایم به‌کار برده شد.
- با افزودن مقادیر مناسبی از Fe_2O_3 به پودر شیشه‌ی سودالایم، شیشه‌ی متخلخل با توزیع یکنواختی از اندازه‌ی حفره‌ها و درصد تخلخل ۷۳/۲ درصد به‌دست آمد که در حد نمونه‌های تجاری است.

- با افزودن عامل اکسیدانِ Fe_2O_3، حفره‌های ریزتـر بـا توزیع یکنواخت‌تر به‌دست آمدند و ایـن اسـتحکام را به‌میزان قابل توجهی افزایش داد.
- نمونه‌ای با استحکام خمشی سه نقطـه‌ای ۷/۰۵ MPa به‌دست آمد، و این بسیار بالاتر از استحکام خمشی نمونه‌های تجاری (۰/۵۵–۱/٦ MPa) می‌باشد.

مراجع

1. R. Lebullenger, S. Chenu, J. Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, F. Cheviré, F. Tessier, A. Bouzaza, S. Brosillon, "Glass foams for environmental applications", Non-Cryst. Solids 356, pp. 2562-2568, (2010).
2. M. Chen, F.S. Khang, J. Zhu, "Effective utilization of waste cathode ray tube glass-Crystalline silicotitanate synthesis", Hazard. Mater. 182, pp. 45-49, (2010).
3. F. Méar, P. Yot, M. Ribes, "Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses", Mater. Lett. 60, pp. 929-934, (2006).
4. M.C. Limbachiya, J.J. Roberts, "Sustainable waste management and recycling: glass waste", (2004).
5. F. Méar, P. Yot, R. Viennois, M. Ribes, "Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass", Ceram. Int. 33, pp. 543-550, (2007).
6. N. Gupta, R. Ye, M. Porfiri, "Comparison of tensile and compressive characteristics of vinyl ester/glass microballoon syntactic foams", Composites Part B 41, pp. 236-245, (2010).
7. S. Roy, M. Junk, S. Sundar, "Understanding the porosity dependence of heat flux through glass fiber insulation", Math. Comput. Model. 43, pp. 485-492, (2006).
8. M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, "The temperature influence on the adsorption and electrokinetical properties in the nonionic polymer/controlled porosity glass (CPG) system", Mater. Chem. Phys. 103, pp. 216-221, (2007).
9. R. Nomoto, M. Komoriyama, J. F. McCabe, S. Hirano, "Effect of mixing method on the porosity of encapsulated glass ionomer cement", Dent. Mater. 20, pp. 972-978, (2004).
10. J. van der Schaaf, R.G.C. Beerkens," A model for foam formation, stability, and breakdown in glass-melting furnaces", Colloid Interface Sci. 295, pp. 218-229, (2006).
11. E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Ciżman, R. Poprawski, "Calorimetric investigations of $NaNO_3$ and $NaNO_2$ embedded into porous glasses", Non-Cryst. Solids 356, pp. 661-663, (2010).
12. M.W. Quintero, J.A. Escobar, A. Rey, A. Sarmiento, C.R. Rambo, A.P. Novaes de Oliveira, D. Hotza, "Flexible polyurethane foams as templates for cellular glass–ceramics", Mater. Process. Technol. 209, pp. 5313-5318, (2009).
13. E.J. Minay, P. Veronesi, V. Cannillo, C. Leonelli, A. R. Boccaccini, "Control of pore size by metallic fibres in glass matrix composite foams produced by microwave heating", Eur. Ceram. Soc. 24, pp. 3203-3208, (2004).

14. A.R. Boccaccini, P. Veronesi, C. Leonelli, "Microwave processing of glass matrix composites containing controlled isolated porosity", Eur. Ceram. Soc. 21, pp. 1073-1080, (2001).

15. M. Scheffler, P. Colombo, "Cellular ceramics: structure", manufacturing, properties and applications (2005)

16. M. Chen, F.S. Zhang, J. Zhu, "Detoxification of cathode ray tube glass by self-propagating process", Hazard. Mater. 161, pp. 1109-1113, (2009).

17. H.W. Guo, Y.X. Gong, S.Y. Gao, "Mixed alkali effect in xK_2O-$(30-x)$ Na_2O-$30P_2O_5$-40ZnO glasses", Mater. Lett. 64, pp. 997-999, (2010).

18. M. Chen, F.S. Zhang, J. Zhu, "Detoxification of cathode ray tube glass by self-propagating process", Hazard. Mater. 165, pp. 980-986, (2009).

19. S.A. Tekalur, A.E. Bogdanovich, A. Shukla, "Shock loading response of sandwich panels with 3-D woven E-glass composite skins and stitched foam core", Compos. Sci. Technol. 69, pp. 736-753, (2009).

20. H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, "Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents", Ceram. Int. 35, pp. 229-235, (2009).

21. P.G. Yot, F.O. Méar, "Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride", Hazard. Mater. 172, pp.117-123 , (2009).

22. P.G. Yot, F.O. Méar, "Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses", Hazard. Mater. 185, pp. 236-241, (2011).

23. A.S. Llaudis, M.J.O. Tari, F.J.G. Ten, E. Bernardo, P. Colombo, "Foaming of flat glass cullet using Si_3N_4 and MnO_2 powders", Ceram. Int. 35, pp. 1953-1959, (2009).

۲٤. م. سعیدی حیدری، م. میرکاظمی، "تأثیر دما و میزان SiC بر خواص و ریزساختار شیشه‌های اسفنجی حاصل از ضایعات پانل نمایشگر تلویزیون لوله اشعه کاتدی (CRT)"، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، سال ۲۳، شماره ۱، (۱۳۹۰)، ۸۰-۷۱.

25. E. Bernardo, M. Florean, S. Hreglich, "Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams", Ceram. Int. 33, pp. 963-968, (2007).

26. V. Ducman, M. Kovacevic," The foaming of waste glass", Key Eng. Mater. 132-136, pp. 2264-2267, (1997).